

**Det
ensamma elektronparets
stereokemiska effekt
i vissa fasta oxider,
oxidfluorider och
fluorider.**

ANDERS ÅSTRÖM

Lund 1972

DET ENSAMMA ELEKTRONPARETS STEREOKEMISKA EFFEKT
I VISSA FASTA OXIDER, OXIDFLUORIDER OCH FLUORIDER

av

ANDERS ÅSTRÖM

Fil.lic.,Ög.

AVHANDLING FÖR DOKTORSEXAMEN

Avhandlingen kommer att försvaras vid en offentlig
disputation i föreläsningssal C, Kemicentrum, Lund,
fredagen den 26 maj 1972 kl. 10.

INLEDNING

Trots att oxidfluorider är tämligen vanliga bland de i naturen förekommande mineralen, hade före år 1964 endast ett fåtal sådana föreningar framställts syntetiskt. Syntesen av $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ och $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ kan nämnas som ett exempel, som f.ö. är särskilt intressant, eftersom syftet med framställningen av dessa föreningar var att påvisa strukturkemiska principer i en grupp metallblandoxider (1). Det från mineralkemin kända förhållandet att syre i stor utsträckning kan utbytas mot fluor utan ändring av kristallstrukturen kunde här utnyttjas, då det visade sig experimentellt enklare att framställa föreningar av oxidfluoriderna än av motsvarande rena oxider.

Framställningen av $\text{Nb}_3\text{O}_7\text{F}$, $\text{Nb}_{31}\text{O}_{77}\text{F}$ och $\text{Nb}_{17}\text{O}_{42}\text{F}$ skedde genom att värma beräknade blandningar av Nb_2O_5 och NbO_2F i platina- eller guldrör, som helt tillslutits genom svetsning (2, 3, 4, 5, 6), och med användning av denna experimentella metod har sedan dess ett mycket stort antal olika metall-oxidfluorider framställts.

Föreliggande redogörelse utgör bl.a. en kort sammanfattning av tre uppsatser, vilka omfattar syntes och strukturbestämning av två oxidfluorider av trevärt antimon (7, 8, 9). Bindningsavstånd och bindningsvinklar diskuteras med utgångspunkt från packningen av anjoner och ensamma elektronpar (10). Genom att beskriva koordinationspolyedrar omkring katjoner med ensamma elektronpar på så sätt att centrum för elektronparets volym får representera ett polyederhorn, kan strukturella likheter mellan ett antal olika metallers oxider, oxidfluorider och fluorider påvisas.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545326_0015

DET ENSAMMA ELEKTRONPARETS VOLYM

I de föreningar som här diskuteras har katjonen ett ensamt, d.v.s. i katjon - anjonbindning ej deltagande elektronpar. Till katjonen är bundna tre eller fyra anjoner, vilka alla är belägna på samma sida, antingen så att de tillsammans bildar en tetraeder, en trigonal bipyramid eller en tetragonal pyramid. De oregelbundenheter som uppträder i de olika koordinationspolyederna har förklarats med den av Gillespie och Nyholm uppställda teorin för repulsion av valenselektronpar (11). Ett stereokemiskt aktivt ensamt elektronpar upptar större utrymme på atomytan än ett bindande elektronpar, vilket medför att de bindande elektronparen skjuts mot varandra, så att vinklarna mellan dem minskas avsevärt.

I tabell 1 ges kristallografiska data och referenser för flertalet av de i fortsättningen omnämnda föreningarna. För att beteckna stereokemiskt aktiva ensamma elektronpar i en förening A_xB_y skrivs formeln här $A_xB_y(E)$ där E anger ett ensamt elektronpar.

I tabell 2 är anjonvolymen i ett antal föreningar angiven. För TiO_2 (rutil), där syreatomerna är approximativt hexagonalt tätpackade, finner man anjonvolymen 15.6 Å^3 . Med detta värde som jämförelsegrund visar kolumn I i tabellen relativt stora volymer för syreatomerna i barium- och antimonföreningarna. I $BaTiO_3$ och $BaNiO_3$ har genom substitution bariumatomerna ingått i de tätpackade lagren av syreatomer, varigenom lagren fått sammansättningen BaO_3 . Om man formellt räknar barium som anjon, blir volymen per tätpackad atom av samma storleksordning som i TiO_2 , vilket kolumn II visar. På detta sätt kan $BaTiO_3$ och $BaNiO_3$ betraktas som kubiskt resp. hexagonalt tätpackade strukturer. Om man i antimonföreningarna räknar de ensamma elektronparen som anjoner, reduceras anjonvolymen även i dessa fall till tätpackningsstorlek. Motsvarande beräkning för gul PbO visar att syret och det ensamma elektronparet i denna struktur upptar ungefär samma volym som syreatomerna i $\alpha\text{-PbO}_2$. Enhetscellerna i dessa båda oxider

är nästan identiska (tabell 1 , omkastade axlar), och det finns även stora strukturella likheter mellan dem.

Samma förhållande gäller $\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4(\text{E})$ och $\text{B-Nb}_2\text{O}_5$, vilkas båda strukturer också är mycket lika. Detta belyses närmare nedan.

DISKUSSION AV STRUKTURER

Den följande mera detaljerade diskussionen av ett antal strukturer ger vid handen att det ensamma elektronparet i stereokemiskt avseende fungerar som en anjon av samma storlek som fluorid- eller oxidjonen och att centrum av dess volym intar ett med dessa anjoner ekvivalent läge.

PbO

Fig. 1 visar en projektion av strukturen av PbO längs b-axeln. Den är uppbyggd av PbO_4 -polyedrar, som är förenade med kanter och hörn längs b-axeln och med hörn i ac-planet. Syreatomerna i varje PbO-skikt är i det närmaste hexagonalt tätpackade, vilket även framgår av fig. 2, vänstra delen. Dessa skikt är sinsemellan åtskilda, och om strukturen tänks ihoppressad $\frac{1}{2}c$ enligt fig. 2 högra delen, kommer syreatomerna att bilda ett tredimensionellt hexagonalt tätpackat rymdnät. En sådan struktur med femkoordinerade katjoner är visserligen ej känd, men det behövs endast små förskjutningar av katjonerna för att flytta dem till tetraedriska lägen, varigenom wurtzit-strukturen erhålls. Alternativt kan man tänka sig ytter-

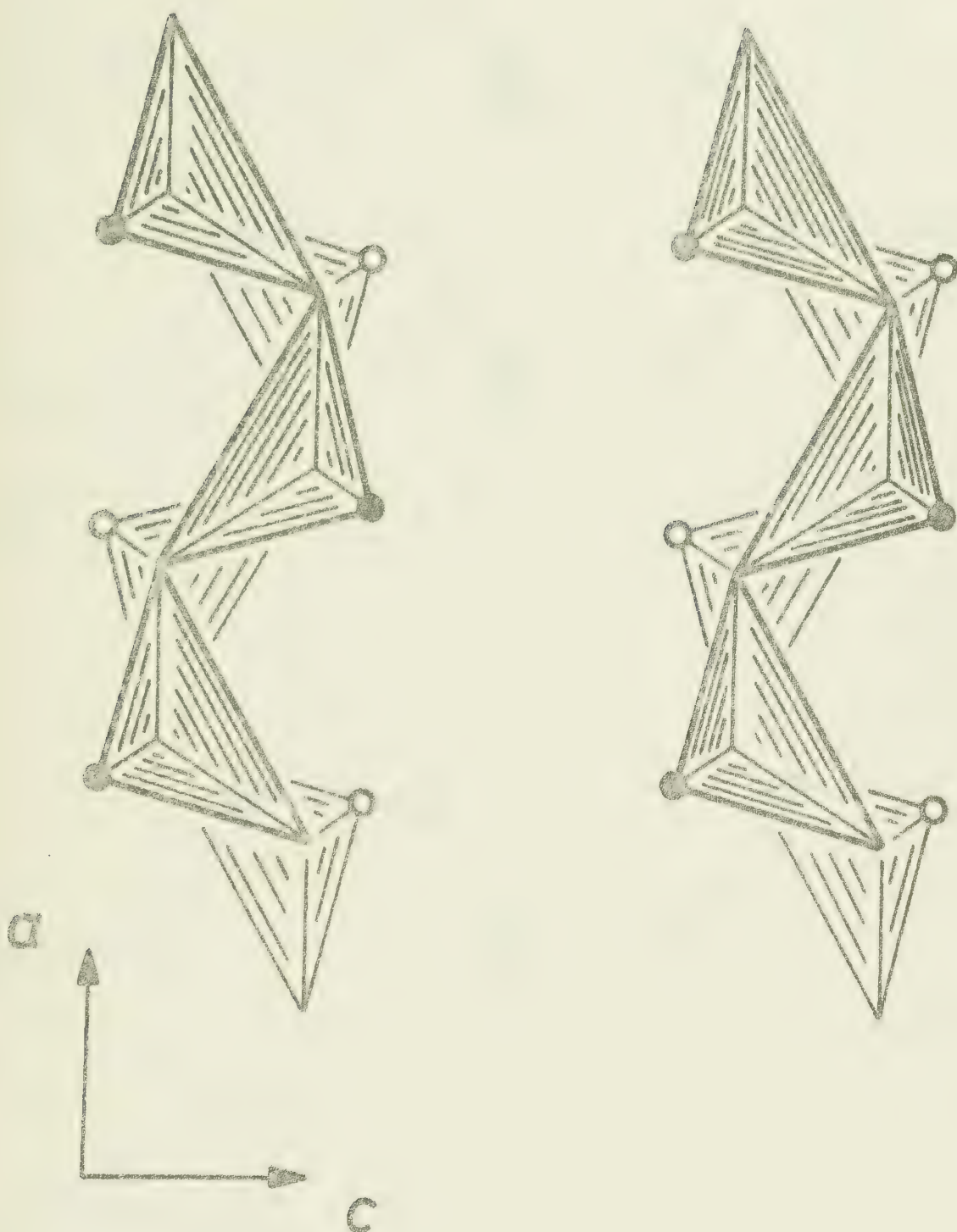


Fig. 1

Strukturen av gul PbO. Avståndet mellan de grov- och finmarkerade polyederna är $b/2$, liksom även mellan de Pb-atomer som markerats med fyllda och ofyllda cirklar. Alla atomer är belägna i $y=0$ eller $y=1/2$.

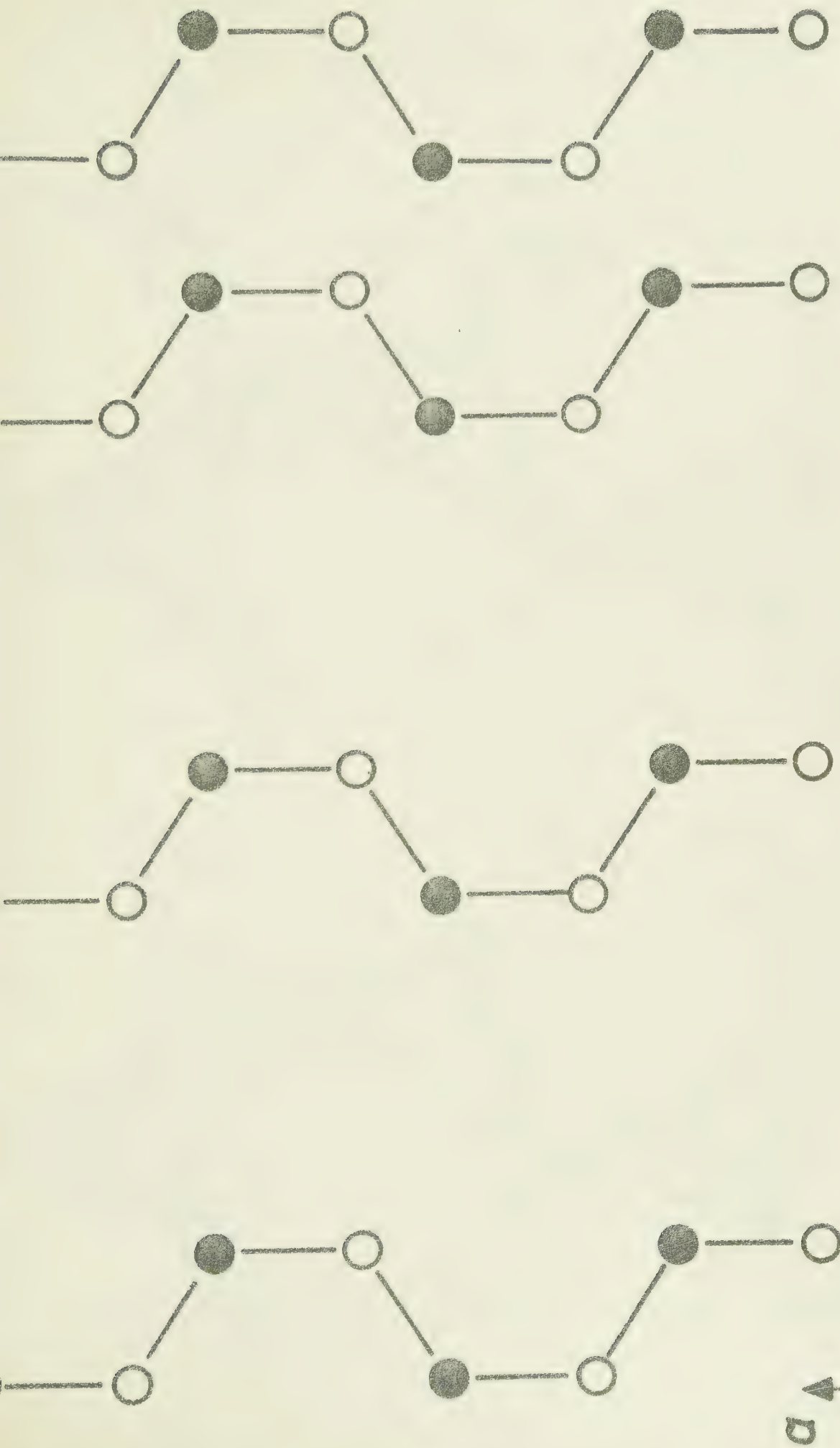


Fig. 2.
 Syrelägen i gul PbO . I högra delen av figuren är
 strukturen hoptryckt till $c/2$.

Fig. 3.

Gul PbO med markerade lägen för de ensamma elektron-
paren. Grov- och finlinjerade par i $y=C$ resp. $y=1/2$.

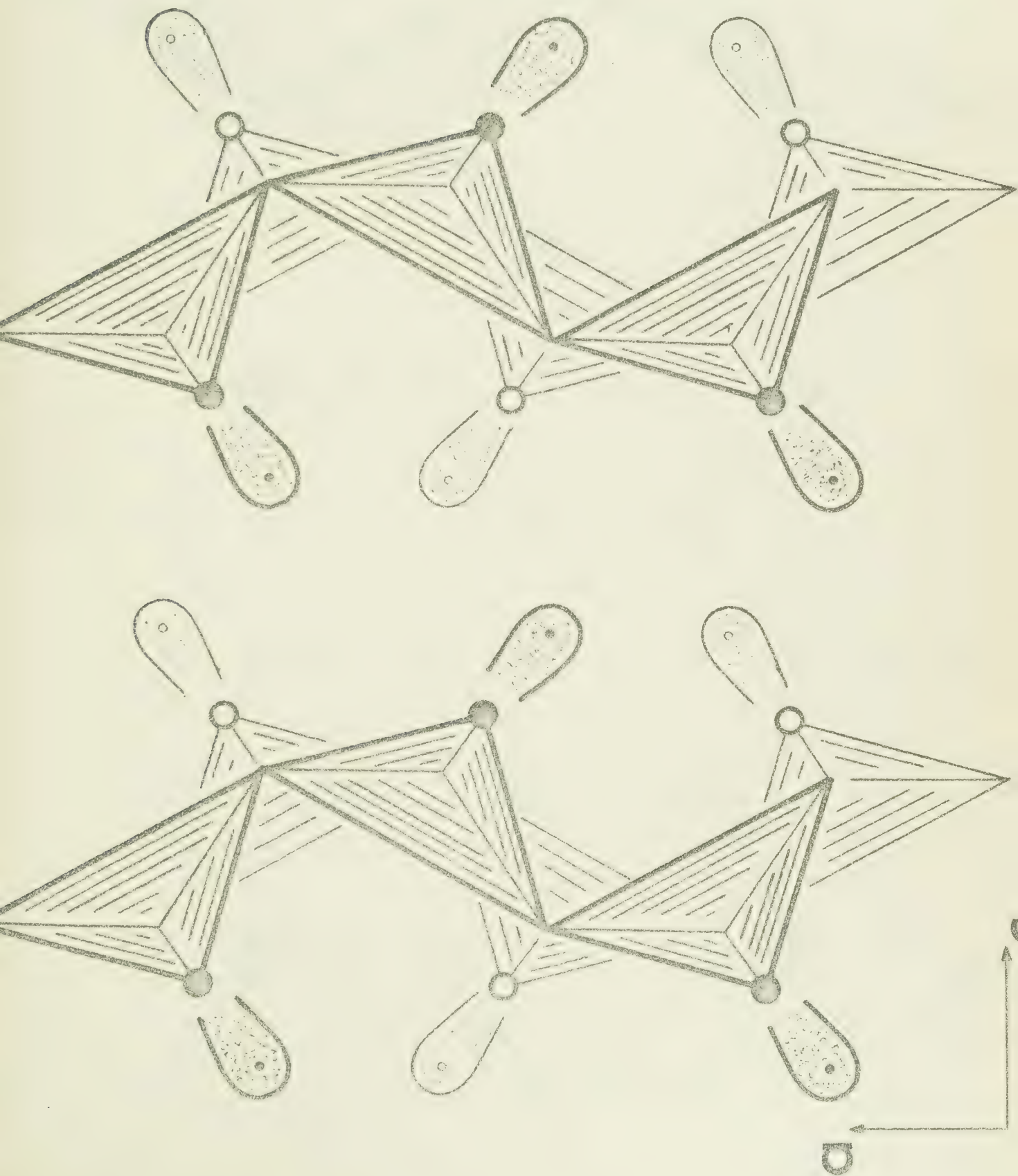
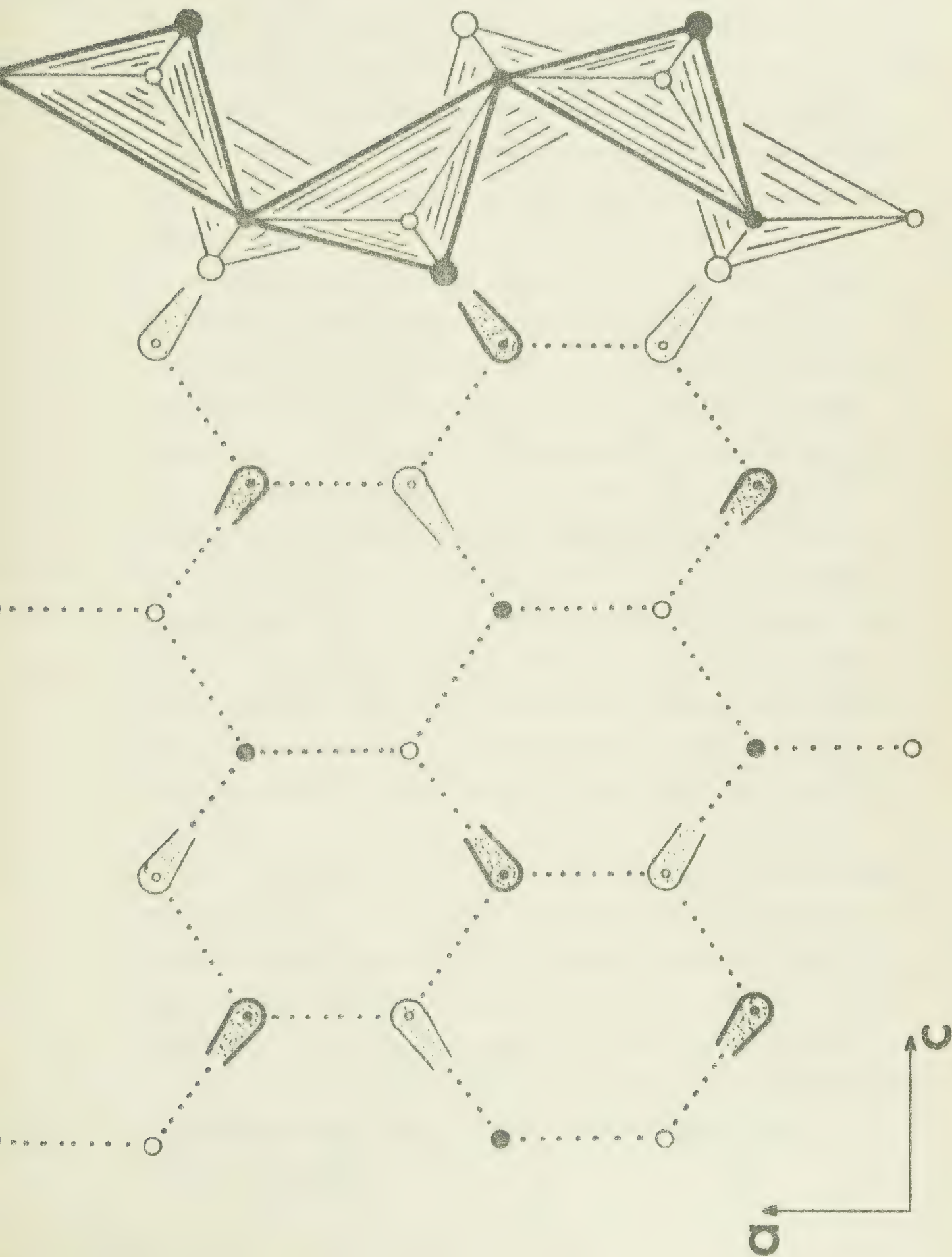


Fig. 4.

Det hexagonalt tätpackade OE-nätet i gul PbO.



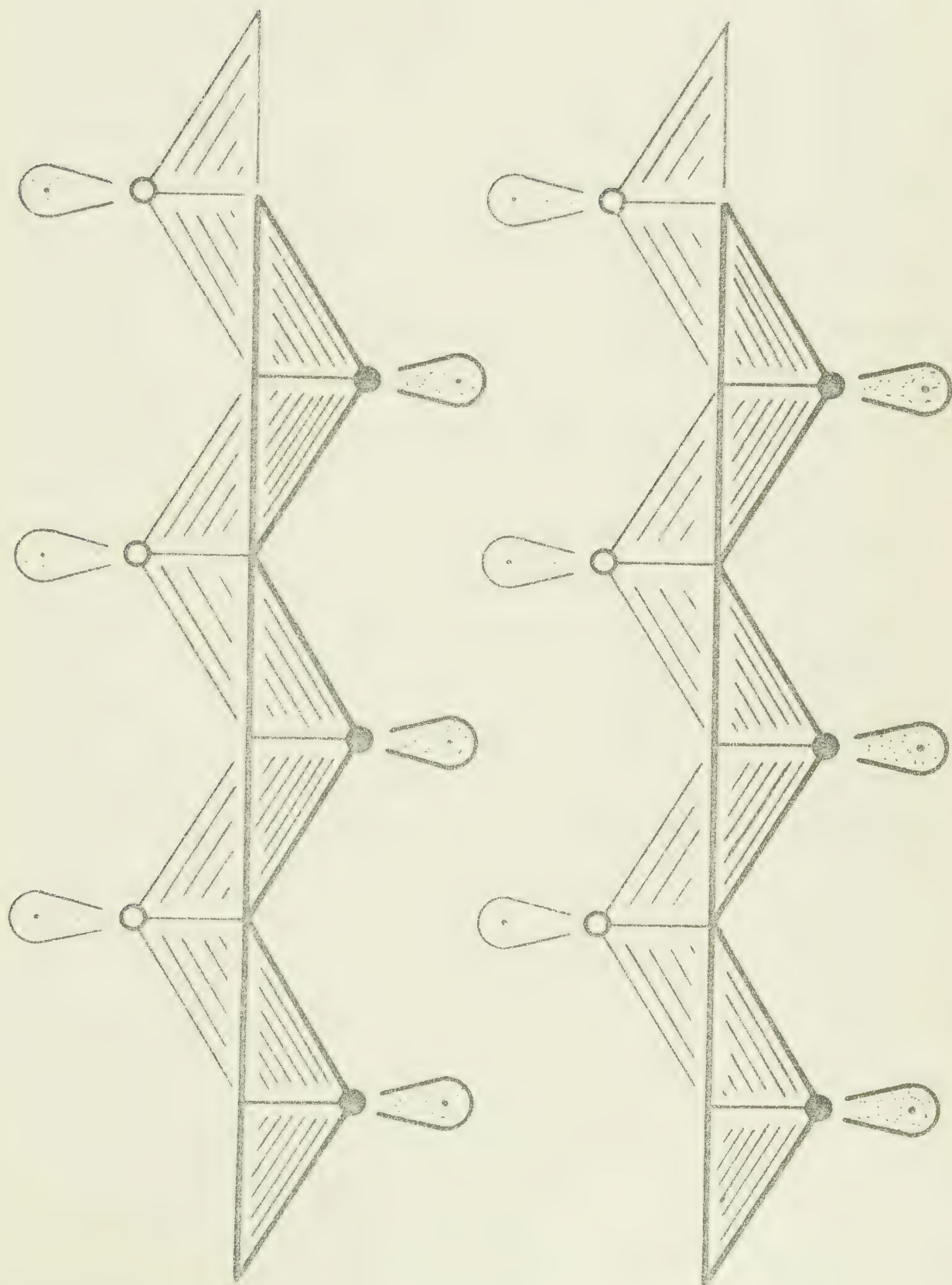
ligare ett skikt mellan två befintliga, vilket likaså ger en hexagonal tät-packning. Tänker man sig nu de ensamma elektronparen placerade i dessa lägen (jfr. fig. 3) kompletterar de en trigonal bipyramid omkring Pb^{2+} . Med elektronparet i detta läge blir avståndet mellan dess centrum och Pb^{2+} -jonen ungefär en Ångström. I följande beskrivningar av syre-elektronpar (OE)-nät eller syre-fluor-elektronpar (OFE)-nät förutsätts oftast detta avstånd. Det mycket regelbundna hexagonalt tätpackade OE-nätet i gul PbO framgår av fig. 4.

Strukturen i gul PbO(E) bör således jämföras med en AB_2 -struktur, och endast små förändringar i Pb^{2+} -jonernas lägen behövs för att få en struktur av $\alpha\text{-PbO}_2$ -typ. Som redan nämnts är cellvolymerna i $\alpha\text{-PbO}_2$ och PbO(E) nästan lika stora (tabell 1), och det är intressant att utföra tankeexperimentet att låta PbO oxideras direkt till $\alpha\text{-PbO}_2$ eller $\beta\text{-PbO}_2$ genom att syreatomerna upptar de ensamma elektronparen och inträder i dessas lägen som O^{2-} -joner. Samtidigt oxideras Pb^{2+} till Pb^{4+} , och blyjonerna flyttar till oktaedriska lägen genom inverkan av O^{2-} -jonerna. Den nya strukturen kan då bli av rutil-eller $\alpha\text{-PbO}_2$ -typ. En mycket enkel mekanism för omvandlingen $\alpha\text{-PbO}_2 \rightleftharpoons \beta\text{-PbO}_2$ kan tänkas enligt en beskrivning av Andersson och Galy (12). Huvuddelen av strukturen förblir oförändrad. Omvändningen till den tänkta övergången av gul PbO till PbO_2 kan förklara den sönderdelning av PbO_2 till gul PbO som sker direkt vid upphettning.

Fig. 5 visar den röda, tetragonala modifikation av PbO i en projek-tion längs a-axeln. Varje fyrkantig pyramid har ett ensamt elektronpar i toppen, varigenom syreatomerna och de ensamma elektronparen bildar en något deformerad kubisk tätpackning. Man kan även här lätt tänka sig Pb^{2+} -jonerna flytta till oktaedriska lägen inom OE-nätet. Den bildade AB_2 -strukturen är enkel och tilltalande och har likheter med exempelvis koksalt- och anatasstrukturerna, men ingen känd förening med denna struktur har hittills beskrivits.

Fig. 5.

Tetragonal PbO. Avståndet mellan grov- och finmarkerade polyedrar och ensamma elektronpar är $b/2$, liksom även mellan de Pb-atomer som markerats med fyllda och ofyllda cirklar. Alla atomer är belägna i $y=0$ eller $y=1/2$.



BiSbO₄ eller β -Sb₂O₄

Strukturen av BiSbO₄ bestämdes redan 1950 av Aurivillius (13). Skapski (14) utförde 1965 en noggrann bestämning av strukturen av den isomorfa β -Sb₂O₄, som visar fullständig överensstämmelse med BiSbO₄-strukturen. Projektionen längs b-axeln enligt fig. 6 visar dessa strukturer vara ännu ett exempel på ett hexagonalt tätpackat nät av syreatomer och ensamma elektronpar. Denna projektion är lämplig för att beskriva många viktiga strukturtyper, vilket närmare framgår av ref. 15. I β -Sb₂O₄ bildas skikt genom att oktaedrar med Sb⁵⁺ delar hörn i bc-planet. SbO₄-polyedrar av samma slag som i gul PbO bildar kedjor i c-riktningen genom kantdelning. Strukturen som helhet uppbyggs genom hörndelning mellan skikten och kedjorna. Av tabell 1 framgår att B-Nb₂O₅ och β -Sb₂O₄ tillhör samma rymdgrupp och har nästan samma celldimensioner. Strukturerna är också mycket lika, vilket visas i fig. 6a och b. De ensamma elektronparen i β -Sb₂O₄ upptar samma lägen som vissa av syreatomerna i B-Nb₂O₅, medan de övriga syreatomerna och Sb⁵⁺-atomerna resp. hälften av Nb⁵⁺-atomerna har samma platser i de båda strukturerna. Den enda skillnaden är Sb³⁺-atomernas lägen. Om dessa emellertid flyttas till närmaste oktaedriska hålrum, kommer de att motsvara de återstående Nb⁵⁺-atomerna i B-Nb₂O₅-strukturen. B-Nb₂O₅ är högtrycks- och högttemperaturformen av Nb₂O₅ (16). I dess struktur är syreatomerna hexagonalt tätpackade, och den kan lätt jämföras med strukturerna för rutil och PdF₃ (15).

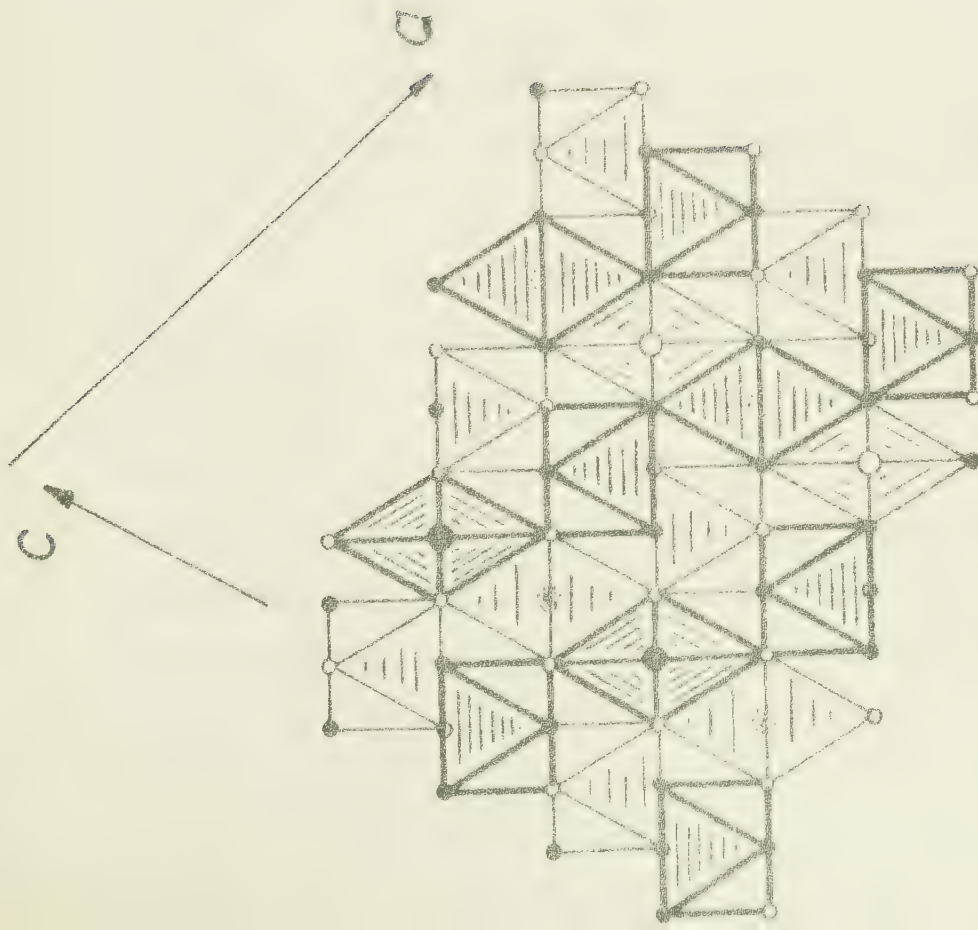


Fig. 6a.

Strukturen av BiSt_4 eller den isomorfa $8\text{-St}_2\text{O}_4$, nägot idealiserad. De rombcevriska ytorra är StO_4 -föryrningar avbildade i projektion med de ensamma elektronparerna i öder riktade uppåt (större fyllda eller ofyllda cirklar) eller relät (prickade cirklar). St -atomernas lägen är nätt nedär för rest. Överför de ensamma paren. Mindre cirklar betecknar syreatomer. StO_4 -polyedrarna bildar kedjor som föränas med oktaedriska StO_6 -lager genom hörndelnig.

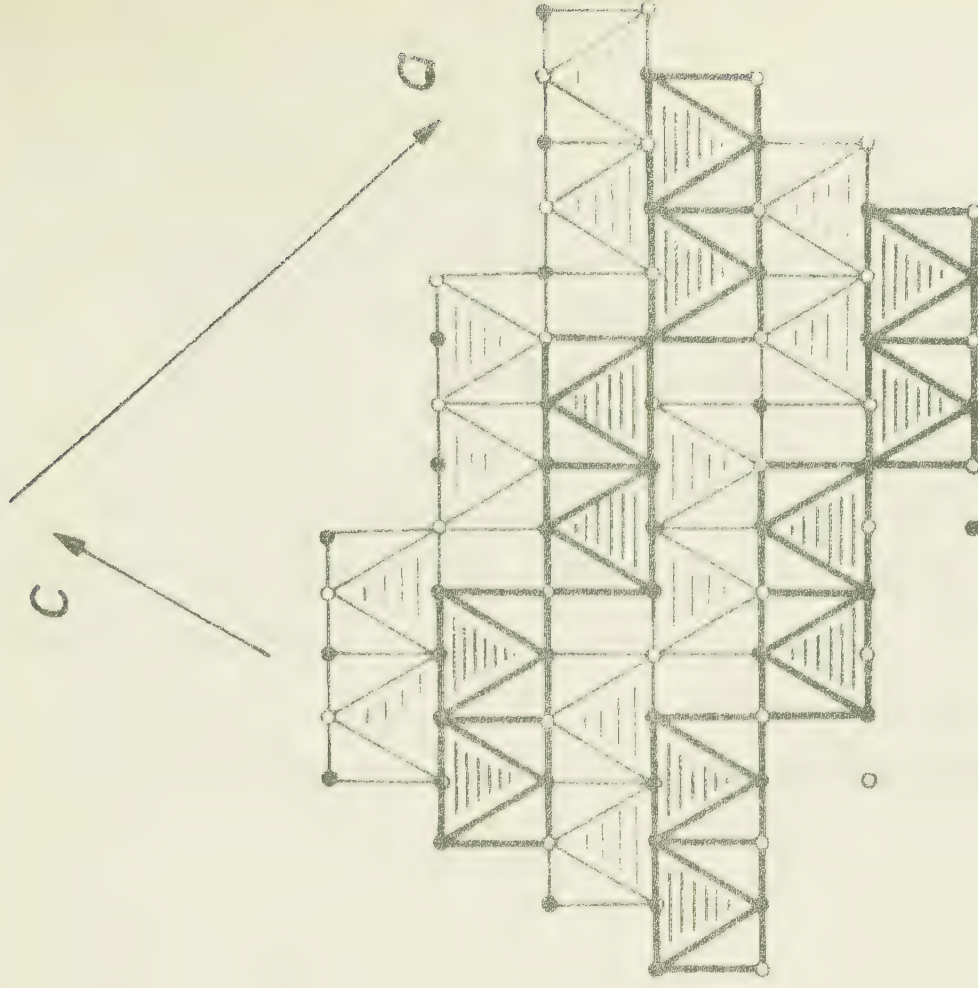


Fig. 6b.

Strukturen av B_2O_6 . B -atomerna och hälften av O -atomerna har samma lägen som de ensamma elektronparerna, O och St i $8\text{-St}_2\text{O}_4$.

BiOF

Den tetragonala formen av BiOF är projicerad längs a-axeln i fig. 7. I BiOF-polyederna fullbordar de ensamma elektronparen fyrkantiga pyramider. I denna struktur uppträder samma skikt av metall - syre - ensamma elektronpar som i röd PbO, men i BiOF är dessa lager förskjutna längre från varandra på grund av fluorid-jonerna. Anjonerna och de ensamma elektronparen är här inte tätpackade. I fig. 8 visas OFE-nätet och de två olika polyedrar som ingår. Den ena är en oktaeder, medan den andra är en tvåhuvad kub med 10 hörn. Detta nät liknar i hög grad Si-atomnätet i MoSi₂ eller Al-nätet i legeringen OsAl₂ (17). Återigen visar sig enligt detta beskrivningssätt det ensamma elektronparet i stereokemiskt avseende motsvara en anjon.

SbOF

Strukturerna av två av de hittills funna formerna av antimonoxidfluorid, L-SbOF och M-SbOF, har bestämts (7, 8, 9). L-SbOF, som i fig. 9 projicerats längs b-axeln, består av SbO₃F-polyedrar, i vilka anjonerna tillsammans med det ensamma elektronparet bildar trigonala bipyramider. Dessa delar kant och bildar ändlösa kedjor i b-riktningen. Om varannan kedja förskjuts en halv axellängd i c-riktningen och man vidare tänker sig en krympning längs a-axeln, så att kedjorna kan förenas genom kantdelning, uppkommer samma struktur som i gul PbO. I fig. 10 visas packningen av två identiska OFE-nät i L-SbOF på höjderna $y=0$ och $y=\frac{1}{2}$. De ensamma elektronparen är geometriskt ekvivalenta med anjoner, packningen är komplicerad som i många legeringar, och nätet enligt fig. 11 är också detsamma som för Rh-atomerna i ett snitt av Rh₅Ge₃-strukturen (18).

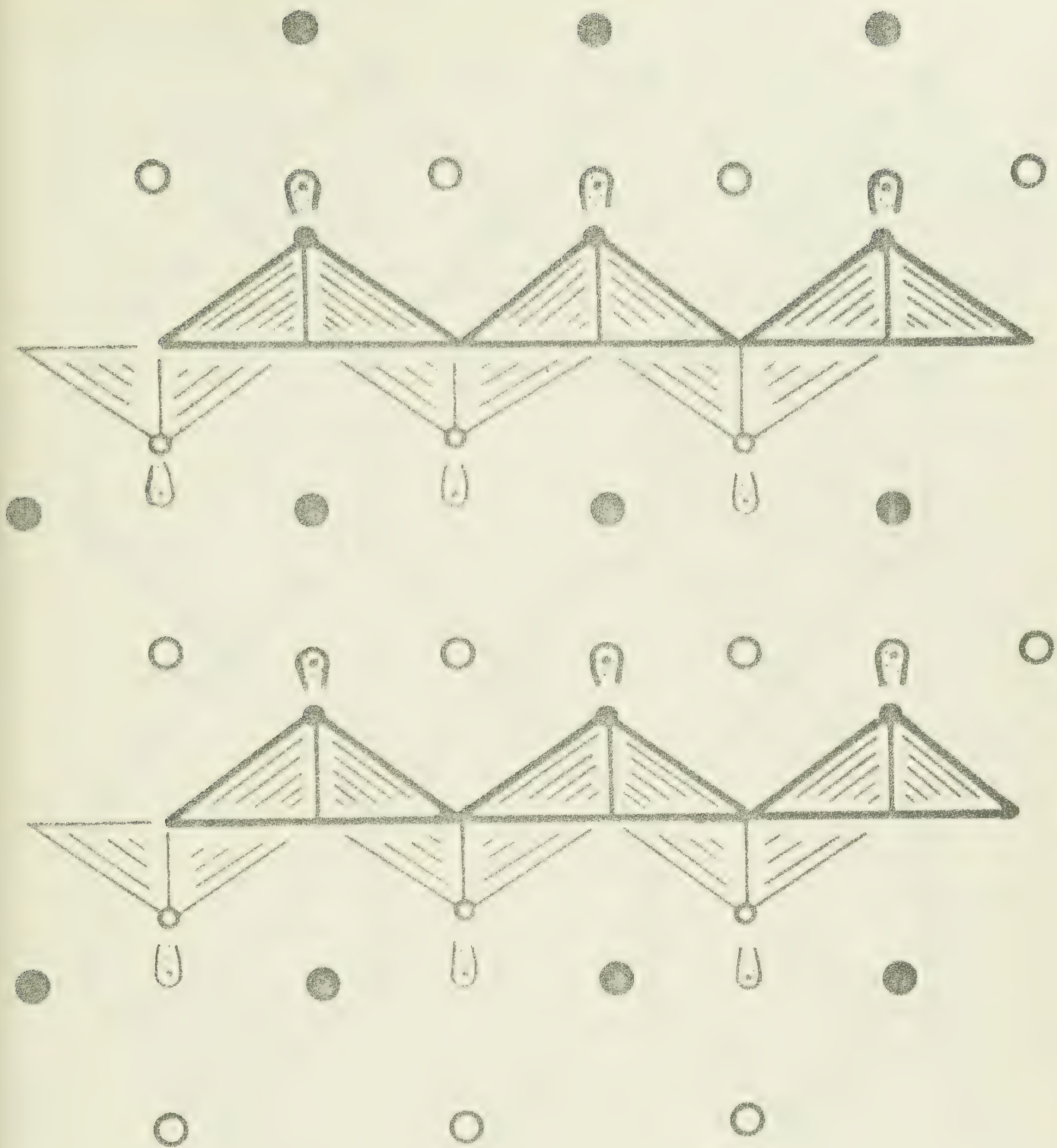


Fig. 7.

Strukturen av P_4O_6 , projicerad efter en c -axel. Alla atomer i $y=0$ eller $y=1/2$.

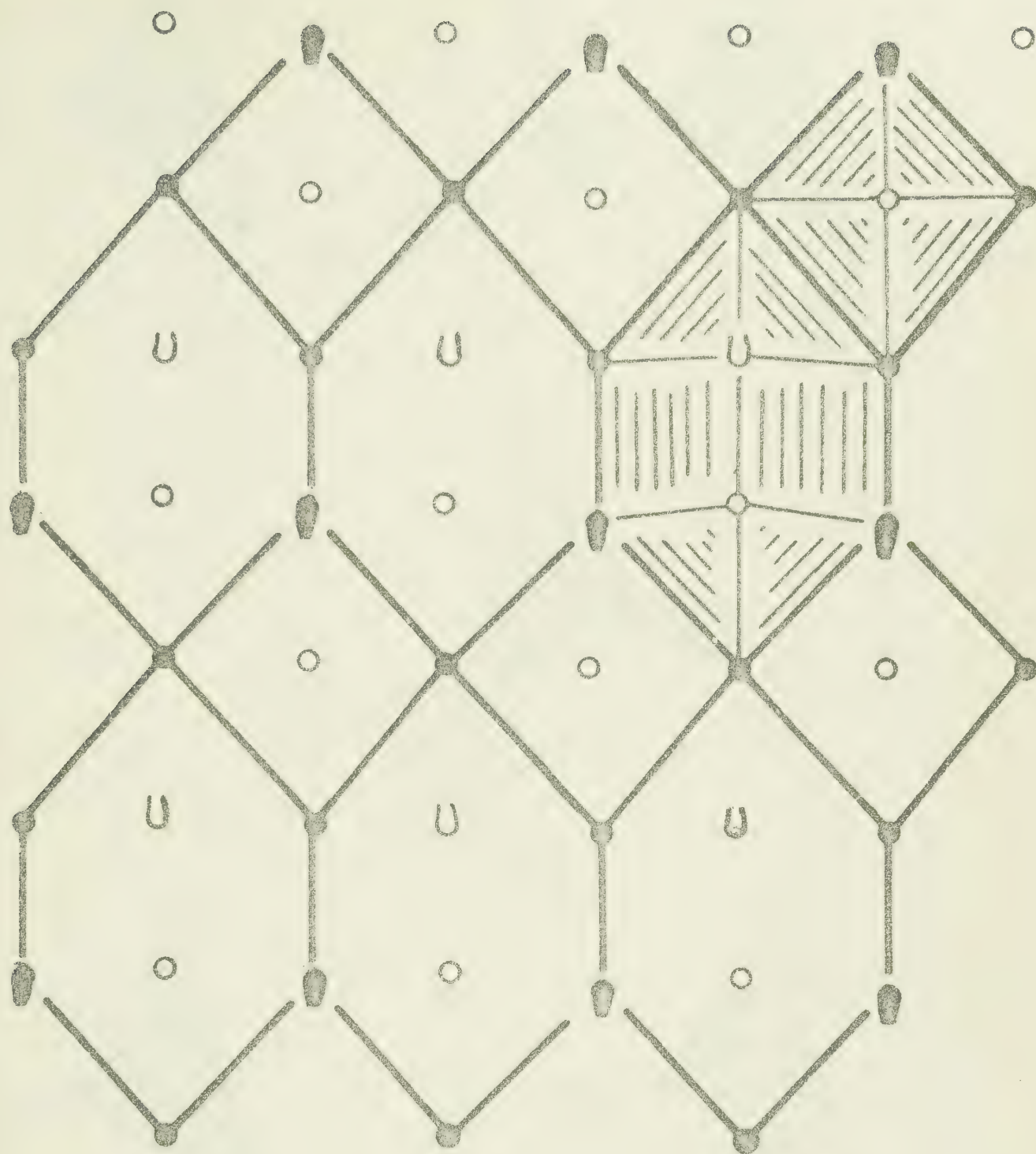


Fig. 9.

OFF-nätet i P10F i samma projektion som i Fig. 7.

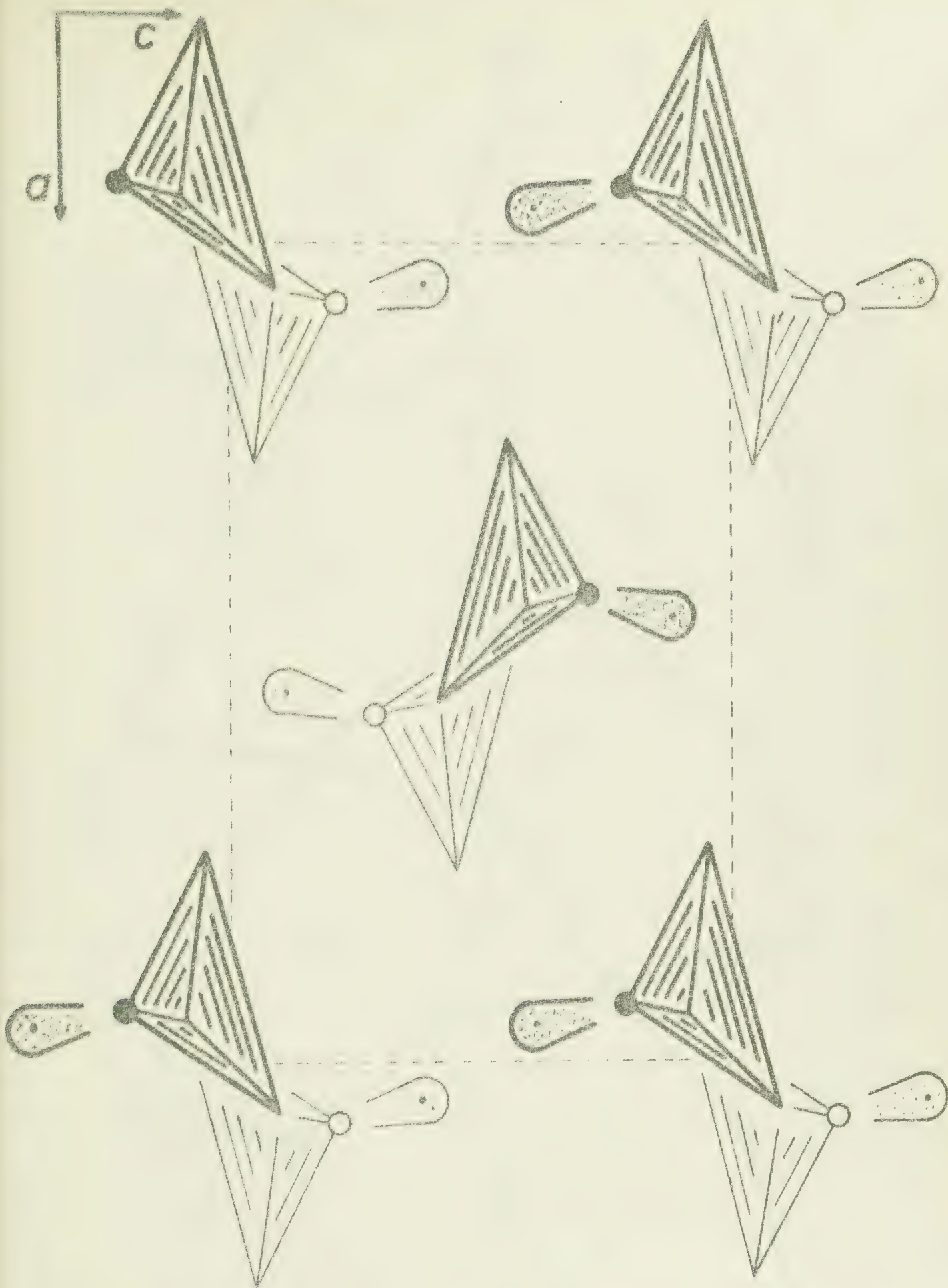


Fig. 9.

Strukturen av L-SbOF i projektion längs b-axeln. Avståndet mellan de grov- och finmarkerade polyedrarne är $b/2$, liksom även mellan de Sb-atomer som markerats med fyllda och ofyllda cirkclar. Alla atomer är belägna i $y=0$ eller $y=1/2$.

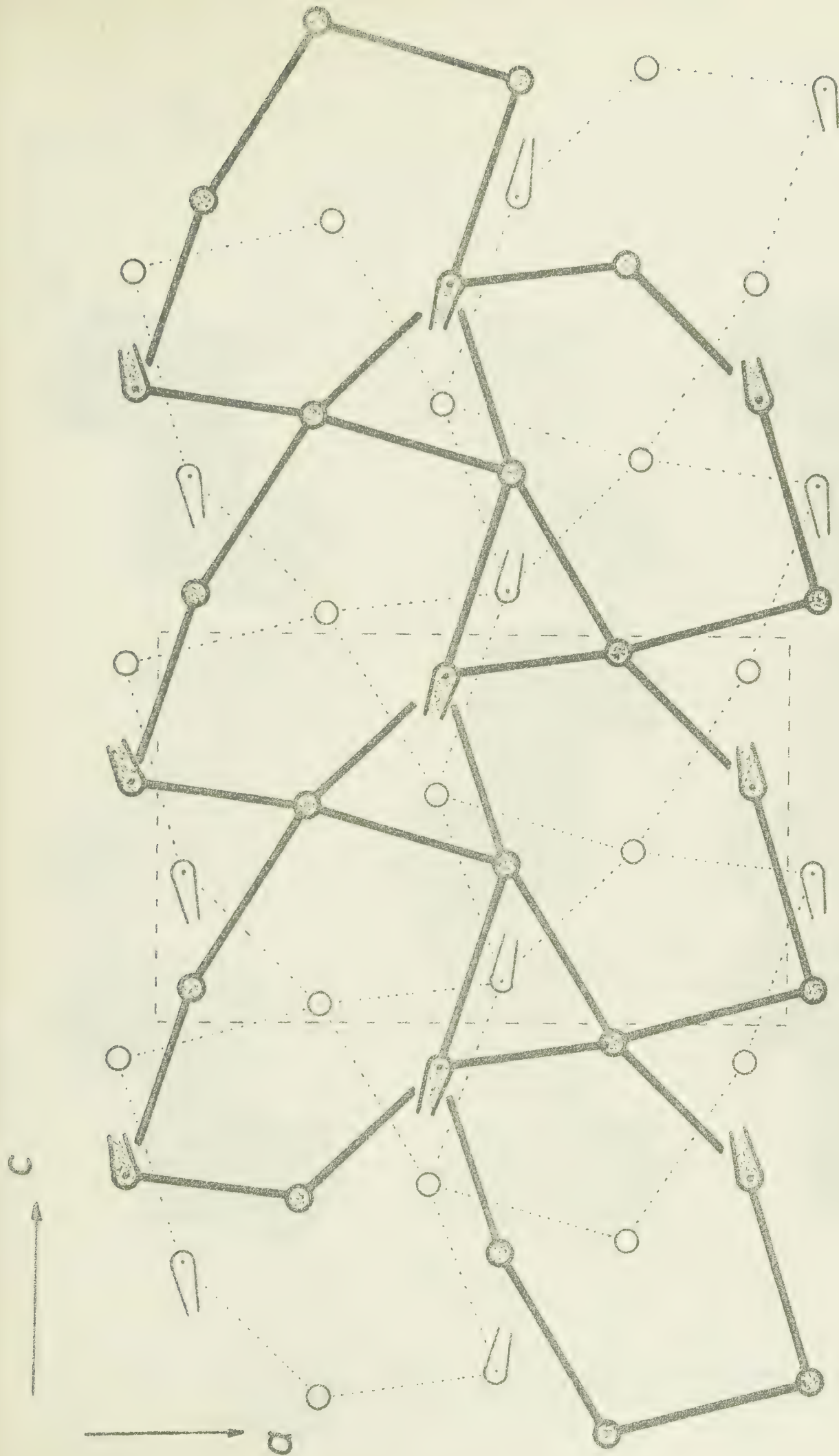


Fig. 10.

OFE-nätet i L-SbOF. Prickade resp. heldragna linjer samman-
binder atomer och ensamma elektronpar i $y=0$ resp. $y=1/2$.

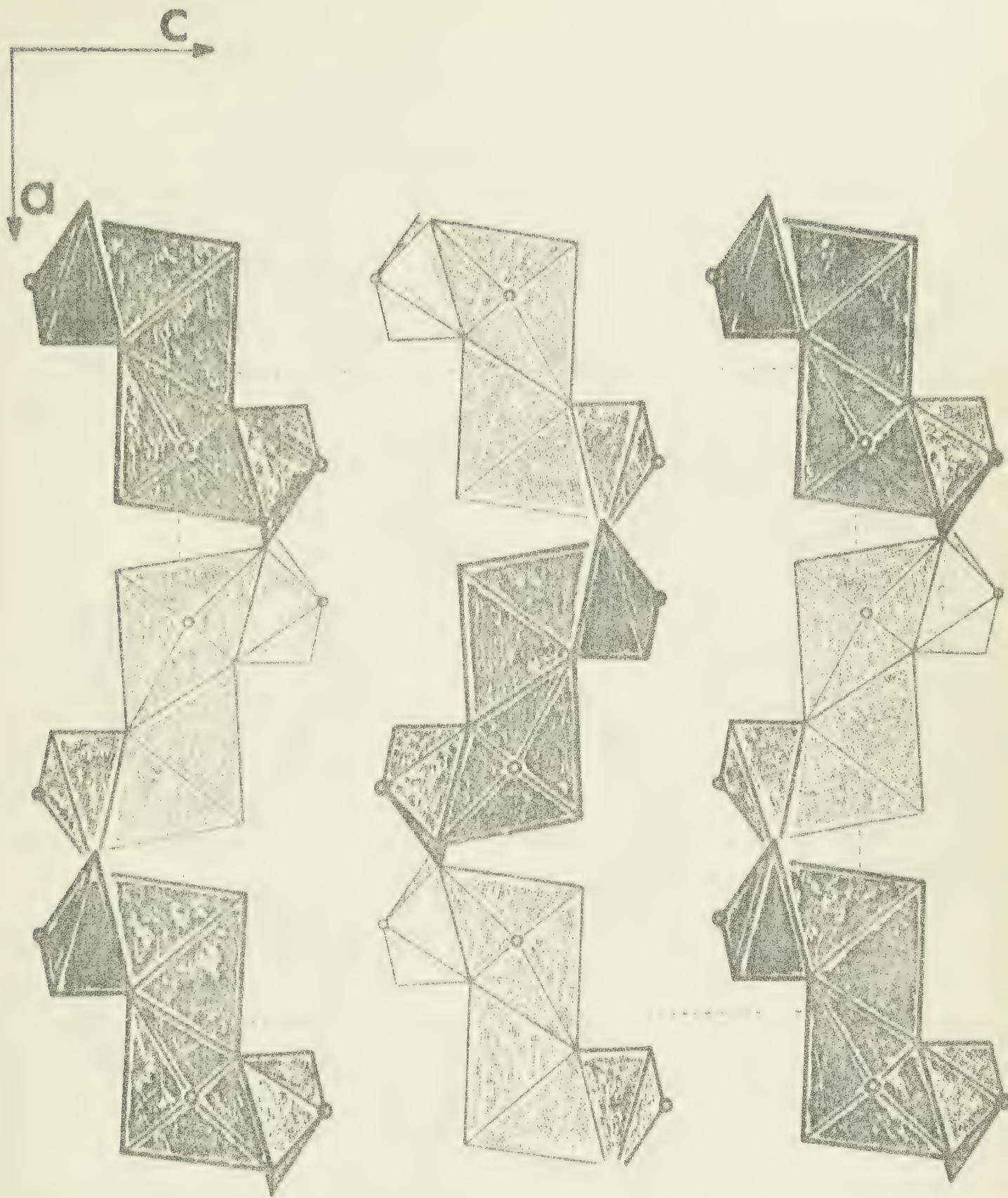


Fig. 11.

Strukturen av M-SbOF. SbO_4 -polyedrar av samma slag som i L-SbOF förenas genom hörn- och kantdelning och bildar SbOF-lager.

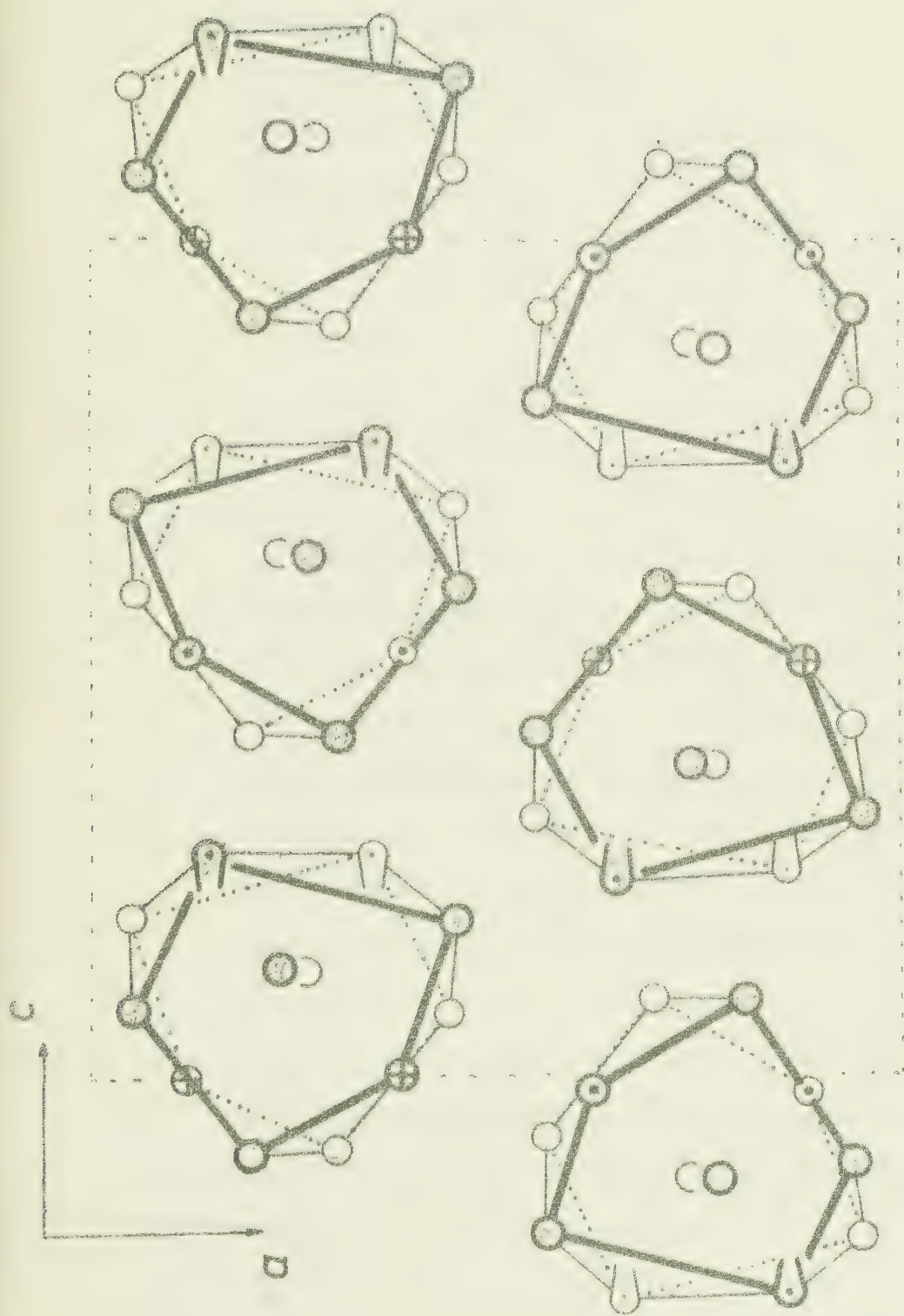


Fig. 12.

Pentagonala antiprismor av anjoner och ensamma elektronpar i M-SbOF. Avståndet mellan grov- och finmarkerade anjoner och ensamma par är approximativt $b/2$. De pärnformade figurerna betecknar ensamma elektronpar-lober riktade parallellt med papperets plan. Cirklar med kors resp. prickade cirklar betecknar ensamma par med nedåt- resp. uppåt-riktade lobber, medan återstående cirklar betecknar syre eller fluor.

Strukturen av M-SbOF visas i fig. 11 genom en projektion längs b-axeln av en polyedermodell. SbO_3F -polyedrar av samma slag som i L-SbOF delar kanter och hörn och bildar en lagerstruktur. Anjoner och ensamma elektronpar är åtskilda ungefär en halv b-axellängd. Fig. 12 visar att packningen är komplicerad. De fria elektronparens och anjonernas lägen kan beskrivas som de 10 hörnen i ett något deformerat pentagonalt anti-prisma, vilket utgör en koordinationstyp som ofta påträffas i komplicerade legeringsstrukturer.



Strukturen av den tetragonala modifikationen av SeO_2 visas i fig. 13 som projektion längs c-axeln. Varje Se^{4+} -atom koordinerar tre syreatomer, som med det ensamma elektronparet bildar en tetraeder, vilket framgår av nedre delen av figuren. SeO_2 -polyedrar förenas genom hörndelning till kedjor i c-riktningen. På så sätt kommer elektronparen att överlagra vissa syreatomer i den projektion som visas i fig. 14 med den följden att c-axeln halveras med avseende på OE-nätet. Anjoner och ensamma elektronpar kommer även i detta fall att bilda ett rymdnät som kan jämföras med en legeringsstruktur. Den bildade polyedern är en kuboktaeder som återfinns i Mn_2Hg_5 , vars struktur visas i fig. 15. Å andra sidan är tetraedrar SeO_3E förenade med gemensamma hörn till att bilda oändliga kedjor med sammansättning SeO_2E . Dessa kedjor har samma struktur som SiO_3 -kedjorna i pyroxener och amfiboler (27).

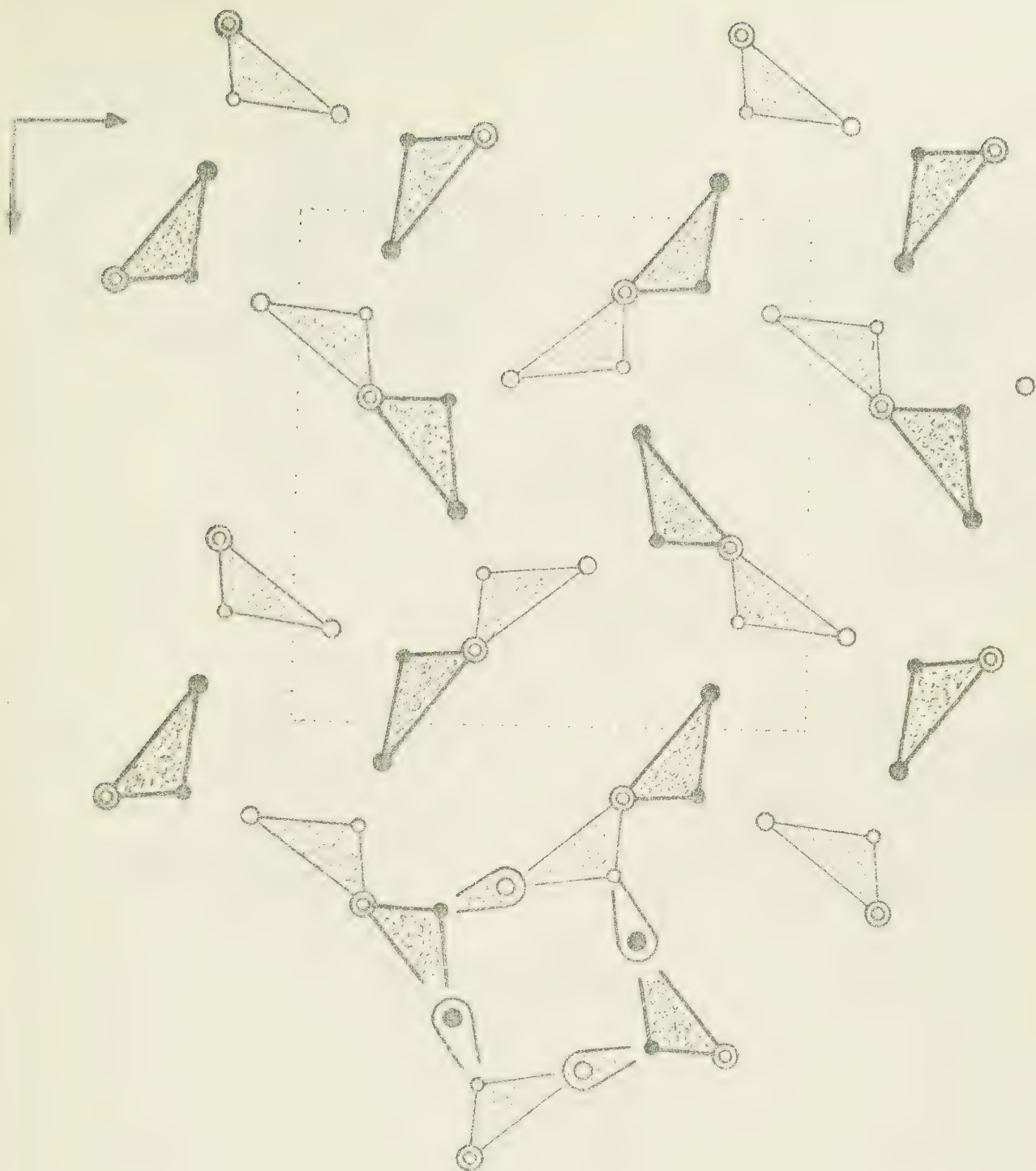


Fig. 13.

Strukturen av SeO_2 . Mindre cirkelar betecknar Se-atomer i 0 (ofyllda) och $\frac{1}{2}$ (fyllda). Större cirkelar betecknar syre-atomer i 0 (Ofyllda) och $\frac{1}{2}$ (fyllda). Dubbla cirkelar betecknar syre-atomer belägna ovanför varandra i $\frac{1}{4}$ och $\frac{3}{4}$. I nedre delen är de ensamma elektronparens lobor utritade.

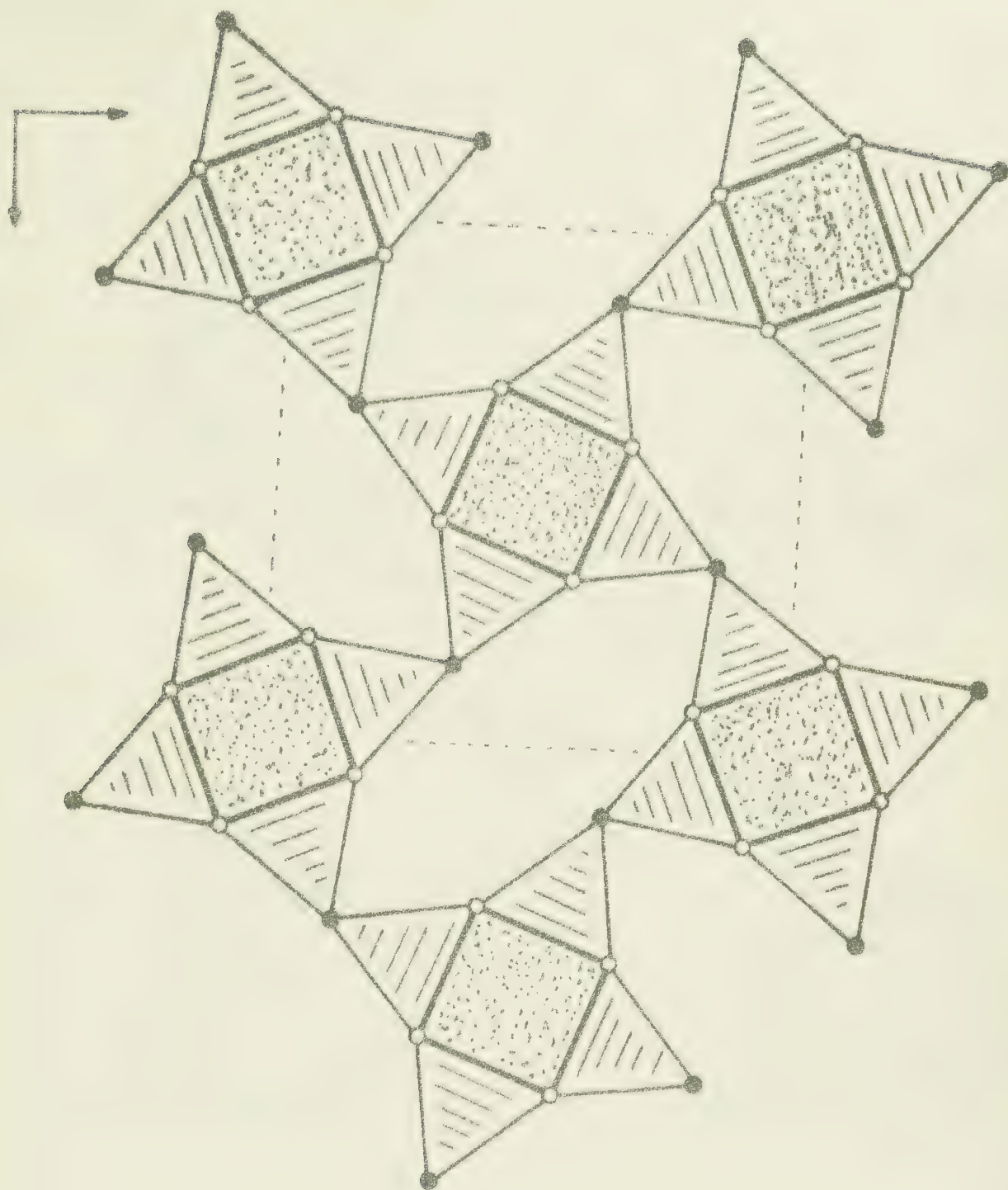


Fig. 14.

OE-nätet i SeO_2 . I kvadraterna motsvarar här två motstående hörn elektronpärllagen.

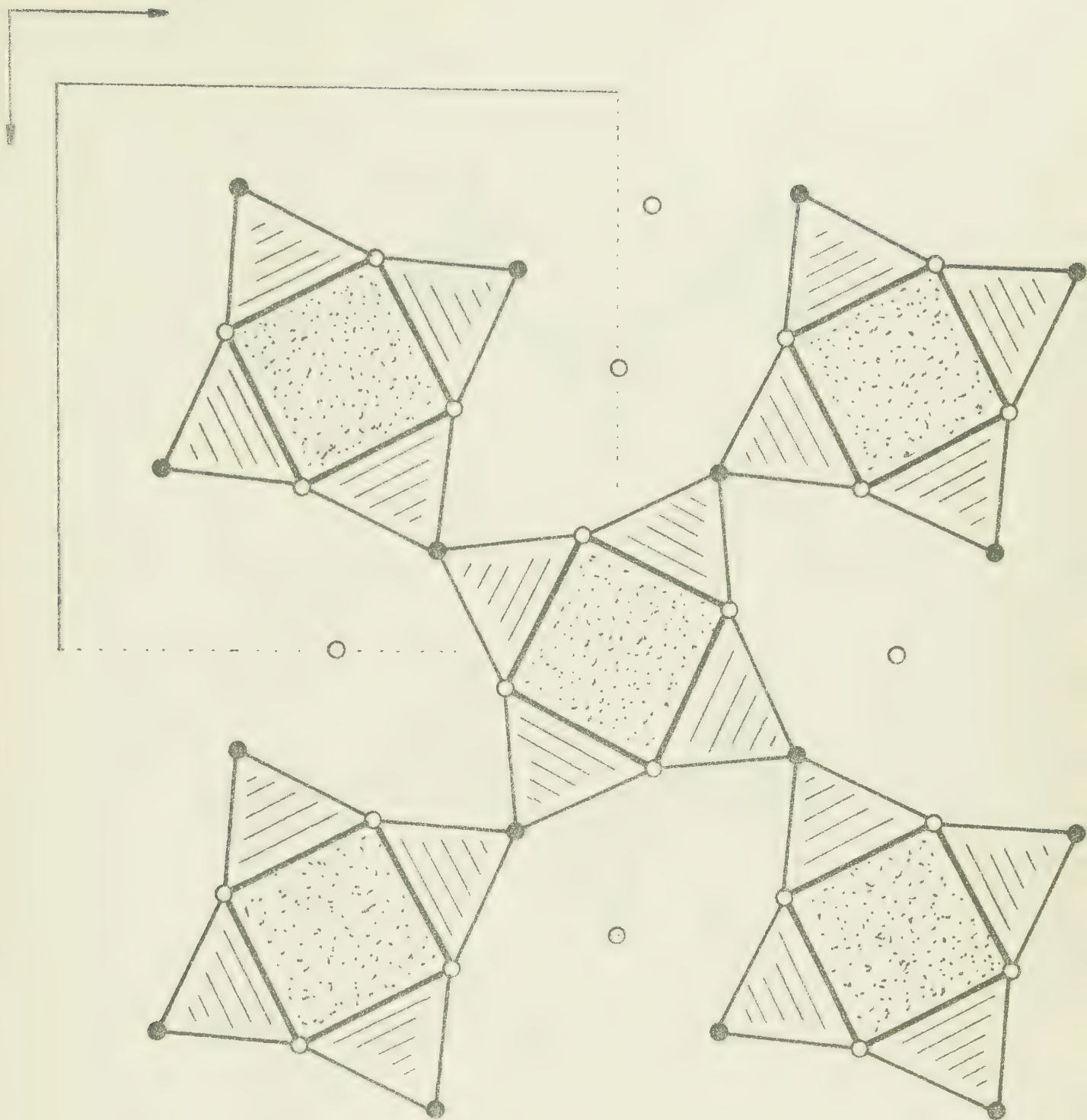


Fig. 15.

Strukturen av Mn_2Hg_6 . Fyllda cirklar betecknar Mn-atomer belägna i höjden $1/2$, ofyllda cirklar betecknar Hg-atomer på höjden 0.

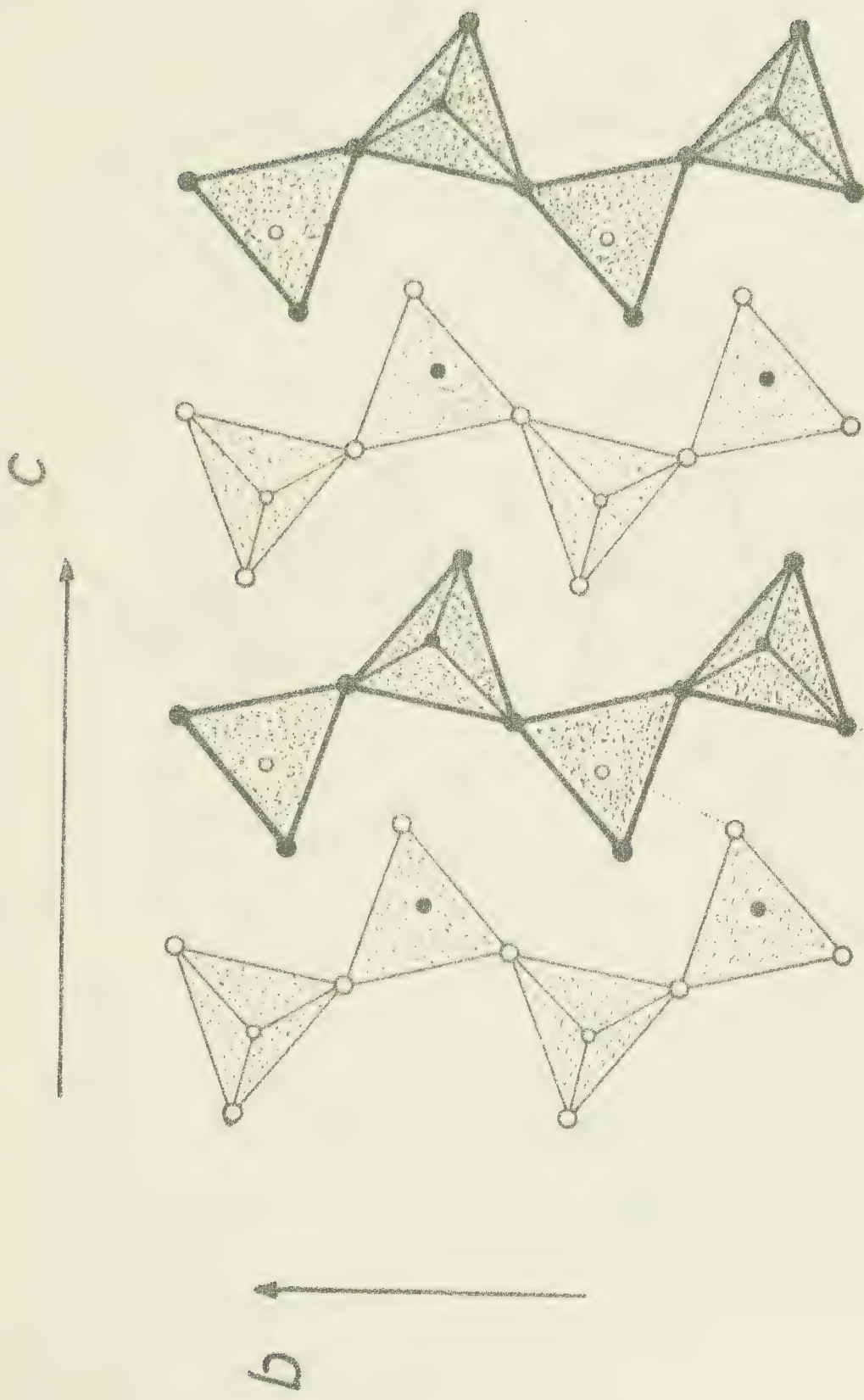


Fig. 16.
 Strukturen av GeF_2 . Mindre cirklar betecknar Ge-atomer
 på höjden $1/4$ (ofyllda) och $3/4$ (fyllda). Större cirklar
 betecknar F-atomer på höjden 0 (ofyllda) och $1/2$ (fyllda).

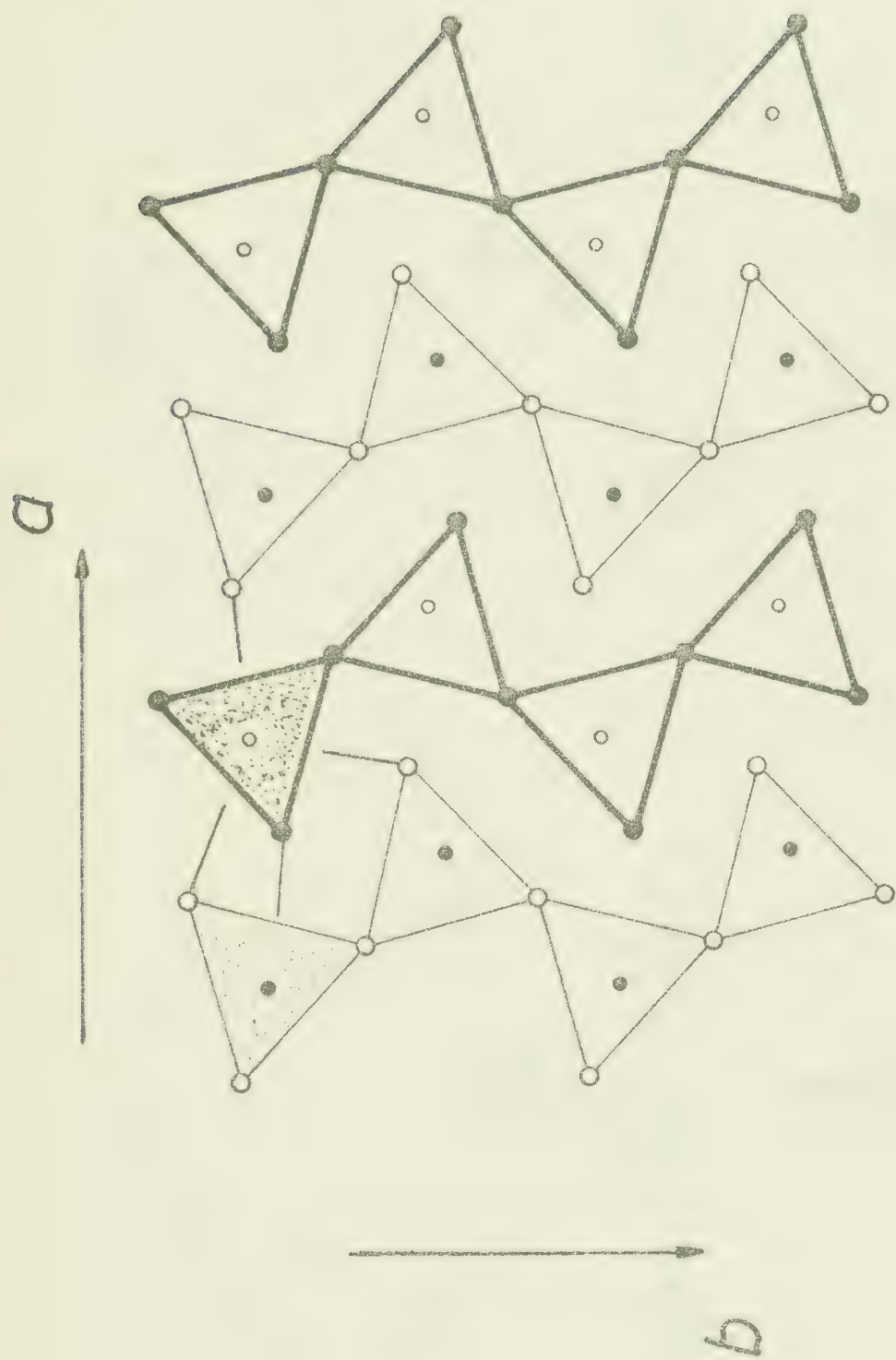


Fig. 17.
Strukturen av Ni_2Si . Mindre cirklar betecknar Si-atomer,
större cirklar Ni-atomer, samtliga belägga på höjderna
 $1/4$ (ofyllda) och $3/4$ (fyllda).

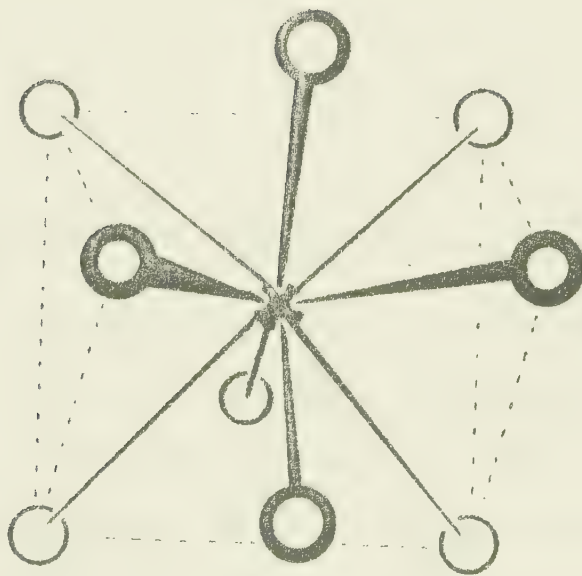


Fig. 18a.

Koordinationspolyeder (trehuvat trigonalt prisma) ur strukturen för Ni_2Si . Fyllt cirkel betecknar Si-atom.

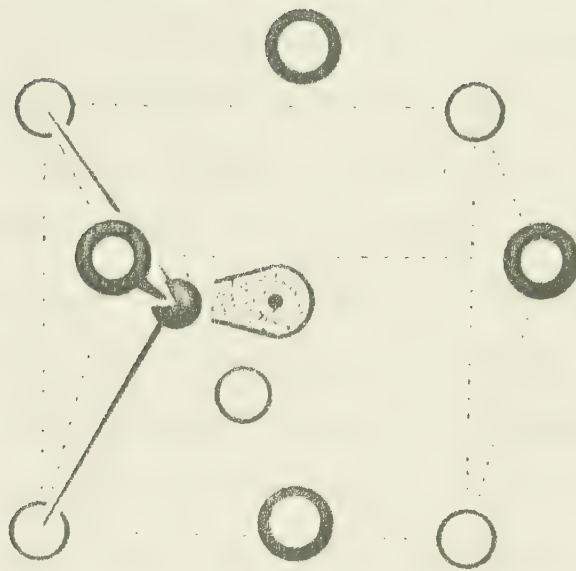
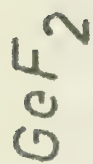


Fig. 18b.

Koordinationspolyeder (trigonalt prisma) ur strukturen för GeF_2 . Fyllt cirkel betecknar Ge-atom. Det ensamma elektronparet i läge som motsvarar ett Si-läge i Ni_2Si eller ett Pb-läge i PbCl_2 .



Strukturen av GeF_2 enligt fig. 16 är ännu ett exempel på en tre-koordination på ena sidan av metallatomer. GeF_3 -polyederna delar hörn och bildar kedjor i $\underline{b}$ -riktningen. Atomerna befinner sig dels på höjden $1/4$ och $3/4$, dels 0 och $\frac{1}{2}$. Strukturen påminner i hög grad om Ni_2Si (19), som visas i fig. 17. Denna struktur, som i sin tur nära överensstämmer med PbCl_2 -strukturen, har Si-atomerna i medelpunkterna av trigonala prismor. Här uppkommer 9-koordination genom ytterligare tre Ni-atomer utanför de tre prismasidoytorna, d.v.s. tre-huvade prismor. Om Ge-atomerna i GeF_2 -strukturen flyttas $1/4$ av axellängden i $\underline{a}$ -riktningen kommer de att motsvara Si-lägena i Ni_2Si eller Pb-lägena i PbCl_2 . Med det ensamma elektronparet i Si- eller Pb-läget erhålls en tetraedrisk anordning tillsammans med F-atomerna omkring Ge-atomen. Detta framgår av fig. 18. Analoga strukturella samband återfinner man också parvis för t.ex. SbF_3 - tysonit, SbCl_3 - YF_3 och SnSO_4 - BaSO_4 (20).

BINDNINGSVINKLAR OCH BINDNINGSAVSTÅND

Den trigonala bipyramiden finner man i hexagonal tätpackning som två tetraedrar med en gemensam yta. Med sådana katjoner som Ti^{4+} eller V^{5+} belägna i centrum av ekvatorialplanet hos en bipyramid av anjoner måste givetvis denna polyeder deformeras på så sätt att de axiala anjonerna närmar sig katjonen, medan ekvatorialytan expanderar. I en trigonal bipyramid AX_4E , där E är ett ensamt elektronpar centrerat kring ett ekvatorialhörn, befinner sig katjonen ej i centrum av polyedern AX_4E utan är belägen

på ett avstånd av ungefär en Ångström från ekvatorialhörnet med elektronparet. Detta gör att bipyramiden är nästan identisk med den ideala i hexagonal tätpackning. Katjon-anjon-avstånden i ekvatorialplanet bestäms av jonradierna och är desamma som observeras vid tre-koordination.

I ref. 10 redogörs för hur man genom att införa en distorsionsparameter och genom att utgå från kända jonradier kan beräkna bindningsvinklar och bindningsavstånd i en AX_4E -polyeder med god överensstämmelse med observerade värden. Avsikten har varit att visa att denna stereokemi är ett resultat av att ensamma elektronpar samt större och mindre atomer strävar att packas lika enkelt som kulor gör.

* * *

Till Professor Bengt Aurivillius och Docent Sten Andersson ber författaren få uttrycka sin stora tacksamhet.

Forskningsuppgiften har understötts av Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd.

Tabell 1.

Förening	enhetscell	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	β	rymdgrupp	ref
gul PbO(E)	ortorombisk	5.489	4.775	5.891		Pbma	21
röd PbO(E)	tetragonal	3.975		5.023		P4/nmm	22
BiOF(E)	"	3.7469		6.226		P4/nmm	23
L-SbOF(E)	ortorombisk	8.873	4.099	5.483		Pnma	7,8
M-SbOF(E)	"	11.62	5.616	12.28		Pbca	9
β -Sb ₂ O ₄ (E)	monoklin	12.060	4.834	5.383	104.58	C2/c	13,14
B-Nb ₂ O ₅	"	12.73	4.88	5.56	105.1	C2/c*	24
α -PbO ₂	ortorombisk	4.947	5.951	5.497		Pbcn	25
SeO ₂ (E)	tetragonal	8.353		5.051		P4/mbc	26
GeF ₂ (E)	ortorombisk	4.682	5.178	8.312		P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	28

*transformerad till kristallografisk standardbeteckning

Tabell 2.

Förening	I	II	anjon - (E)-packning
TiO_2 (rutil)	15.6	(15.6)	h c p
BaNiO_3	21.8	16.3	h c p
BaTiO_3	21.4	16.0	c c p
$\text{SbF}_3(\text{E})$	22.3	16.8	(komplicerad),
$\text{L-SbOF}(\text{E})$	24.9	16.6	"
$\text{M-SbOF}(\text{E})$	25.1	16.7	"
gul $\text{PbO}(\text{E})$	38.8	19.4	h c p
$\alpha\text{-PbO}_2$	20.2	(20.2)	h c p
$\beta\text{-Sb}_2\text{O}_4(\text{E})$	19.0	15.2	h c p
$\text{B-Nb}_2\text{O}_5$	16.7	(16.7)	h c p

Kolumn I anger anjonvolym i $\text{\AA}^3$. I kolumn II anges motsvarande värde, om ensamma elektronpar eller bariumatomer räknas som anjoner.

REFERENSEN

1. Aurivillius, B. Arkiv Kemi 5 (1952) 39.
2. Andersson, S. och Åström, A. Acta Chem. Scand. 13 (1964) 2233.
3. Andersson, S. Acta Chem. Scand. 18 (1964) 2339.
4. Åström, A. Acta Chem. Scand. 20 (1966) 969.
5. Åström, A. Acta Chem. Scand. 21 (1967) 915.
6. Andersson, S. och Åström, A. Acta Chem. Scand. 19 (1965) 2136.
7. Åström, A. och Andersson, S. Acta Chem. Scand. 25 (1971) 1519.
8. Åström, A. och Andersson, S. J. Solid State Chemistry. Under tryckning.
9. Åström, A. Acta Chem. Scand. Under tryckning.
10. Andersson, S., Åström, A., Galy, J. och Meunier, G. J. Solid State Chemistry. Under tryckning.
11. Gillespie, R.J. och Nyholm, R.S. Quart. Rev. Chem. Soc. 11 (1957) 339.
12. Andersson, S. och Galy, J. Bull. Soc. Chim. France 1065 (1969).
13. Aurivillius, B. Arkiv Kemi 3 (1951) 153.
14. Skapski, A.C. och Rogers, D. Chem. Communication 23 (1965) 611.
15. Andersson, S. och Galy, J. J. Solid State Chemistry 1 (1970) 576.
16. Wadsley, A.D. och Andersson, S. in Perspectives in Structural Chemistry, Vol. 1 John Wiley and Sons, Inc., New York 1970.
17. Edshammar, L.-E. X-Ray Studies on Binary Alloys of Aluminium with Platinum metals. Dissertation. SUPEB-tryck. Stockholm 1969.
18. Bhan, S. och Schubert, K. Z. Metallk. 51 (1960) 327.
19. Toman, K. Czechosl. J. Phys. 6 (1956) 5.
20. Åström, A. och Andersson, S. Ännu ej publicerat.
21. Kay, M.J. Acta Cryst. 14 (1961) 80.
22. Leciejewicz, J. Acta Cryst. 14 (1961) 1304.
23. Aurivillius, B. Acta Chem. Scand. 18 (1964) 1823.
24. Laves, F., Petter, W. och Wulf, H. Naturwissenschaft, 51 (1964) 633.

25. Zaslavskii, A.I. och Tolkachev, S.S. Zh. Fiz. Khim. 26 (1952) 743.
26. Mc Cullough, J.D. J. Am. Chem. Soc. 59 (1937) 789.
27. Bragg, L. och Claringbull, G.F. Crystal Structures of Minerals.
Bell and Sons Ltd., London 1965, sid. 228.
28. Trotter, J., Akthar, M. och Bartlett, N. J. Chem. Soc. (A) (1966) 30.

SUMMARY

Geometrically it is shown that the lone pair of electrons in some solid oxides, oxide fluorides or fluorides requires space comparable with that of an anion. If the lone pairs are localized to certain sites in a lattice, nets consisting of lone pairs and anions are obtained which correspond to hexagonal or cubic closest packing of atoms. Other, more complex nets, comparable with those in alloy structures, are also found. Using these observations, direct structural relationships with the transition metal compounds can be shown to exist.

